

THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT APPLICATION of
Inventor(s): KOIZUMI et al

Appln. No. 08 / 147,433
series code ↑ ↑ serial no.

Filed: November 5, 1993

Title: SOFT VINYL CHLORIDE RESIN
COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE
MADE OF THE SAME

Group Art Unit: 1511

Examiner: J. Guarriello

Atty. Dkt. 203863/900580US2
M# / Client Ref.

Date: June 28, 1994

SUBMISSION OF PRIORITY CLAIM AND
PRIORITY DOCUMENT IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF RULE 55

Hon. Commissioner of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

It is respectfully requested that under the provisions of 35 U.S.C. 119/365 this application be given the benefit of the foreign filing date of the following, a certified copy of which is submitted herewith along with an English translation of each:

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
Hei 3-149799	Japan	May 24, 1991
Hei 3-149800	Japan	May 24, 1991

Respectfully submitted,

CUSHMAN, DARBY & CUSHMAN

Atty/Sec:GLK/JSM:zmb

1100 New York Avenue, N.W.
Ninth Floor
Washington, D.C. 20005-3918
Telephone: (202) 861-3000

By G. Lloyd Knight
Atty: [Signature] 35,950
Reg. No. 17,698
Telephone: (202) 861-3090
Fax: (202) 822-0944

CDC-122 3/94

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
TRANSLATION CERTIFICATE

VERIFIED TRANSLATION

Honorable Commissioner of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

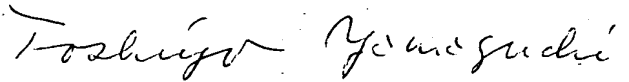
Sir:

The undersigned, of the below address, hereby verifies that he well knows both the English and Japanese languages, and that the attached is a full, true literal and faithful translation into the English language of the Japanese language application, Japanese Patent Application No. Hei 3-149799.

The undersigned declares further that all statements made herein on personal knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Signed this 20 day of June, 1994.

Translator's Signature:



Name: Toshiyo Yamaguchi

Address: 2-6-1-504, Kaidori, Tama-City,
Tokyo, Japan

[Title of Document] Application for Patent

[Docket No] G-20260

[Filing Date] May 24, 1991

[Address] Commisioner of Patent Office

[Int. Cl.] C08L 27/00

[Title of Invention] Soft Vinyl Chloride Resin Composition

[Number of Claim] 1

[Inventor]

[Name] Tugunori SUGIURA

[Address] c/o TOYODA GOSEI CO., LTD., Oaza-Ochiai-Aza-Nagahata 1ban, Haruhi-cho, Nishikasugai-gun, AichiPrefecture

[Inventor]

[Name] Junji KOIZUMI

[Address] c/o TOYODA GOSEI Co., Ltd., Oaza-Ochiai-Aza-Nagahata 1 ban, Haruhi-cho, Nishikasugai-gun, Aichi Prefecture

[Patent Applicant]

[ID No] 000241463

[Name] TOYODA GOSEI Co., Ltd.

[Representative] Shoji BAN

[Indication of Fee]

[Method of Payment] Prepaid

[Payment Resistration No] 009276

[Amount of Payment] 14000

[Agent]

[ID No] 100079142

[Patent Attorney]

[Name] Yoshiyasu TAKAHASHI

[List of Submitted Articles]

[Title of Article] Specification one copy

[Title of Article] Drawing one copy

[Title of Article] Abstract one copy

[No of Inclusive Power of Attorney] 9005345

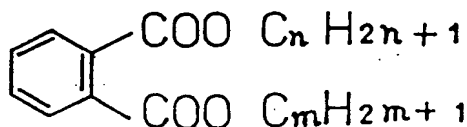
[Title of Document] Specification

[Title of Invention] Soft vinyl chloride resin composition

[Scope of Claim for Patent]

[Claim 1] A soft vinyl chloride resin composition comprising 100 parts by weight of a vinyl chloride resin; 20 to 150 parts by weight of thermoplastic polyurethane; and 60 to 150 parts by weight of composite alkyl phthalic ester having the following chemical structure

[Chemical Structure]



wherein m and n are 7 to 9.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of Utilization]

The present invention relates to a soft vinyl chloride resin composition having a wide applicable temperature range and excellent heat resistance, cold temperature resistance and long-term durability and a steering wheel pad made of the same soft vinyl chloride resin composition.

[0002]

[Prior Art]

Since the soft vinyl chloride resin is tough and excellent in flame retardancy, it has heretofore been widely used for automobile components such as steering wheel pads and assist

grips, and hoses, films, artificial leathers, gaskets and conductor coverings.

It is required that the soft vinyl chloride resin used for the steering wheel pad among the automobile components have excellent heat resistance, migration resistance and low volatility.

On the other hand, the energy absorbing mechanism and the air bag mechanism have recently been adopted for the steering pad having a new specification from a view point of enhancement in safety. It is required that the steering pad have a sufficient flexibility without becoming brittle even at low temperatures. In other words, this component is required to possess flexibility also at low temperatures, for example, about -40°C as well as the properties which the soft vinyl chloride resin has heretofore possessed.

[0003]

An approach to improve the properties of the vinyl chloride resin at low temperatures includes mixing of a plasticizer. It is known that the glass transition temperature (T_g) can be freely controlled by changing the kind of the plasticizer and the loadings. However, it is necessary to load much plasticizer to provide low temperature flexibility even at -40°C . This will cause problems in surface stickiness, heat resistance of the resin and bleeding and volatility of the plasticizer.

As an approach to overcome these problems, it is known that some or all of the plasticizer is replaced with a thermoplastic elastomer having an excellent low temperature resistance.

Particularly, loading of a thermoplastic polyurethane resin

has been proposed by, for example, Japanese Unexamined Patent Publications Nos. Sho 55-116747, Sho 52-108454, Sho 53-18656, Sho 60-92345 since it has a good compatibility with the vinyl chloride resin.

[0004]

However, these approaches do not satisfy the requirements for low temperature resistance and good balance between the temperature resistance and heat resistance, volatility resistance and bleed resistance. No composition which has a wide applicable temperature range and is excellent in both heat resistance and low temperature resistance has been found out yet.

In view of these points, the present assignee has proposed a soft vinyl chloride resin in which thermoplastic polyurethane and a sebacic acid plasticizer is mixed with vinyl chloride resin at a given ratio in Japanese Patent Application No. Hei 1-279455).

[0005]

[Problem that is to be solved by the Invention]

The soft vinyl chloride has the following problems. The soft vinyl chloride resin has a peak temperature of $\tan \delta$ main dispersion of not higher than -15°C , which is a measure of the glass transient temperature (T_g) and exhibits no brittleness of the material even at -40°C and has a high tensional modulus at higher temperatures. Accordingly, it is excellent in physical properties such as flexibility and modulus in a wide range from a low temperature of -40°C to a high temperature of 100°C in comparison with conventional soft vinyl chloride resins.

However, since this resin has a high volatility weight loss

on thermal aging, it can not be applied for functional components such as steering wheel having new specifications requiring severe demand for durability and heat resistance.

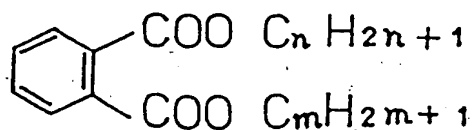
The present invention was made in order to overcome the above mentioned problems. It is, therefore, an object of the present invention to provide a soft vinyl chloride resin component having flexibility and long-term service durability properties such as heat resistance, thermal aging resistance and sunlight resistance in a practical temperature range from -40 C to 100 C, and a steering wheel pad which is molded from the same resin composition.

[0006]

[Means for solving the Problem]

The present invention provides a soft vinyl chloride resin composition comprising 100 parts by weight of a vinyl chloride resin; 20 to 150 parts by weight of thermoplastic polyurethane; and 60 to 150 parts by weight of composite alkyl phthalic ester having the following chemical structure

[Chemical Structure]



wherein m and n are 7 to 9.

[0007]

In the present invention, the vinyl chloride resin having an average polymerization degree of, for example, 700 to 2500 is used. If the average polymerization degree is less than 700, the

vinyl chloride resin is so poor in kneading ability and dispersibility that flow marks occur when it is molded. If the average polymerization degree exceeds 2500, the molding properties of the resin becomes so worse that the post-molding shrinkage of the molded article becomes high. The vinyl chloride resin may be used in combination with a cross-linked resin or a resin having a low polymerization degree. The vinyl chloride resin having an average polymerization degree of 1000 or more is preferable. In this case, the kneading ability and dispersibility become more excellent.

[0008]

The thermoplastic polyurethane which is made from polyester diol and isocyanate is used. Specifically a combination of adipic acid-1.4 butanediol with hexamethylene diisocyanate is used.

Twenty to one hundred and fifty parts by weight of the thermoplastic polyurethane is blended with 100 parts by weight of the vinyl chloride resin. If the thermoplastic polyurethane is less than 20 parts by weight, the peak temperature of the tan δ main dispersion can not be sufficiently shifted. If the thermoplastic polyurethane exceeds 150 parts by weight, the amount of the plasticizer to be added for the adjustment of hardness increases. As a result of this, the difference in viscosity between the vinyl chloride and the thermoplastic polyurethane increases. Accordingly, the dispersion properties of the thermoplastic polyurethane become worse.

[0009]

The composite alkyl phthalic ester (hereinafter referred to

as composite APE) is a plasticizer. The APE having the above-mentioned chemical structure wherein m and n are 7 to 9 is used. The APE in which m and n are 7 is dihexyl phthalate and the APE in which n and m are 8 is dioctyl phthalate. The APE in which m and n are 10 or more is not preferable since it causes bleeding on exposure to light when much APE is added. It is preferable that the percentage of the long chains of the ester portion (normal structure) in the APE be 80 % or more.

Sixty to one hundred and fifty parts by weight of the plasticizer is blended with 100 parts by weight of the vinyl chloride. If not higher than 60 parts by weight of the plasticizer is blended, the molded article becomes higher in hardness and poor in flexibility. If the plasticizer exceeds 150 parts by weight, the molded article becomes lower in hardness and causes bleeding, resulting in poor practicability.

[0010]

The composition may be added with a filler. It is preferable that such filler be plate-like material such as talc, mica, calcined clay, cheilion clay. Addition of the filler can improve the heat resistance and prevent the molded article from deforming at higher temperatures.

Ten to one hundred parts by weight of filler is blended to 100 parts by weight of the vinyl chloride resin. If the filler is less than 10 parts by weight, the mechanical properties of the molded article, such as modulus are lowered and the post-molding shrinkage increases. If the filler exceeds 100 parts by weight, the physical properties of the molded article such as tensional modulus and elongation are lowered and the molding properties

become worse.

[0011]

[Operation and Effect]

In the soft vinyl chloride vinyl resin composition of the present invention, the thermoplastic polyurethane is uniformly dispensed by mixing a given amount of the thermoplastic polyurethane with a specific soft vinyl chloride resin so that inherent mechanical properties of the soft vinyl chloride resin are effectively added with the mechanical properties such as toughness and modulus and excellent low temperature resistance which the thermoplastic polyurethane possesses.

As a result of this, the $\tan \delta$ peak temperature of the present composition is lowered below -10°C . The softness of the material can be kept even at -40°C and the modulus can be maintained less than a given value even at high temperature (100°C). The characteristics which is not obtained in conventional soft vinyl chloride resin can be found. The composition of the present invention does not change its color on exposure to heat or lights since the aliphatic thermoplastic polyurethane is used.

[0012]

In accordance with the present invention, use of the thermoplastic polyurethane in combination with a given plasticizer provides a synergistic effect in the balance between the low-temperature resistance (glass transition temperature) and the heat resistance (modulus at high temperature).

The low-temperature resistance is generally reciprocal to the heat resistance. They have a negative relationship therebetween is that the heat resistance is lowered as the low-

temperature resistance is improved. This relation can be considerably improved by blending the thermoplastic polyurethane in the soft vinyl chloride resin as mentioned above. Particularly, if alkyl phthalic ester having a ratio of 80 to 100 % linear chain is applied as a plasticizer, a composition which is very excellent in balanced characteristics, and having the cold-temperature resistance and the heat resistance which are not predictable by the prior art can be obtained.

[0013]

If m and n which represent the molecular weight of the plasticizer are 7 to 9, a composition which is very excellent in long-term durability performances such as thermal aging resistance and resistance to light exposure as well as the balanced characteristics between the low-temperature resistance and heat resistance can be obtained.

It can be considered that the reason why the synergistic effect can be obtained in the relation between the low-temperature resistance and the heat resistance in the present composition resides in that the synergistic effect is related with compatibility among the vinyl chloride resin, the plasticizer and the thermoplastic polyurethane resin.

It is anticipated that the plasticizer is absorbed mainly by the vinyl chloride resin and the thermoplastic polyurethane is dispersed in a uniform of the vinyl chloride resin/plasticizer mixture. Although definite reasons are not clear yet, it is anticipated that when the plasticizer is used, the compatibility between the uniform vinyl chloride resin/plasticizer mixture becomes optimum so that the thermoplastic polyurethane is very

uniformly mixed and finely dispersed in the mixture.

As mentioned above, in accordance with the present invention, a soft vinyl chloride resin composition which is excellent low-temperature resistance, heat resistance and long-term durability can be provided.

As mentioned above, in accordance with the present invention a soft vinyl chloride resin composition which is excellent in heat resistance and low-temperature resistance and may be used even at a place where the environmental temperature changes are large (for example -40°C to 100°C) can be provided.

[0014]

[Examples]

Examples and comparative examples of the present invention will be described.

Loading ratios (parts by weight) of components in each example, and the result of measurements of the hardness, the tensile strength, the tensile elongation, the $\tan \delta$ peak temperature (measure of glass transition point T_g of various components at room temperature, the tensional modulus at 100°C (the value of dyne per 1 cm^2) and the resistance to light are shown in tables 1 to 4.

[0015]

The measurements of the tensional modulus, etc. are averaged values of the several measurements which were obtained by using test pieces ($2 \times 5 \times 50\text{ mm}$). The resistance to light was measured after exposure for 400 hours at 80°C in fade test. The heat resistance was measured by observing the appearance of test pieces after thermal treating for 500 hours at 80°C .

In Tables 1 to 4, PVC and TPU represent vinyl chloride resin and thermoplastic polyurethane, respectively.

In all examples other than examples 11 and 12, PVC equivalent to that having an average polymerization degree of 1300 was used and 100 parts by weight of PVC was loaded. On the other hand, in comparative examples, the PVC was similar to those in examples.

[0016]

In examples other than examples 1 to 6, 50 parts by weight of aliphatic thermoplastic polyurethane was used. On the other hand, in comparative examples other than C3 and C5, 50 parts by weight of the thermoplastic polyurethane was loaded. In C3, the thermoplastic polyurethane was not loaded. In C1, 2, 4, 7 to 10, aliphatic TPU was used. In C6, aromatic TPU in which the polyol component is an ester was used. In C5, aliphatic polyurethane alone was used.

A plasticizer, n-DOP (normal dioctyl phthalate in which m and n are 8 in the above mentioned chemical formula, manufactured by Kao K.K. or a trade name Rinebol phthalate in which n, m = 7 to 9, PL 100 manufactured by Mitsubishi Gas Chemical K.K.) was used. In comparative examples C4, C1 and C2, Rinebol phthalate (m, n = 9 to 11, PL 200 manufactured by Mitsubishi Gas Chemical K.K.), DOP (manufactured by Toho Rika K.K.) and DBS (manufactured by Sanken Kako K.K.) were used, respectively. In C7, DOA (manufactured by Toho Rika K.K.) was used. In C8, Rinebol phthalate (m,n = 10 to 14, RH 100 manufacture by Mitsubishi Gas Chemical K.K.) was used. In C9, DIPS (manufactured by Mitsubishi Gas Chemical K.K.) was used. In C10, DNPP (manuractured by Kao

K.K.) was used. In C5, no plasticizer was used.

[0017]

The above mentioned thermoplastic polyurethane to be loaded was manufacture by warming treating polymerized pellets and thereafter pelletizing the same again. A term "warming treating" means heating treatment at 180 to 200 °C by means of an extruder, etc. This treatment brings the thermoplastic polyurethane into transparent condition and enhances the processability on kneading with soft vinyl chloride resin.

Now, result of the measurement will be described..

As is apparent from Tables 1 and 2, the hardness is as constant as 66 to 74 (Hs) in examples other than example 6, which showed preferable hardness. Example 6 presented 80 (Hs) which is a slightly high value.

[0018]

As is apparent from Table 3, the comparative example C5 showed 92 (Hs). This shows that soft feeling was lost.

The peak temperature of $\tan \delta$ main dispersion which is a measure of the glass is as low as -17°C to -43°C, which ranges to considerably low temperature in examples 1 to 12. In contrast to this, it is found that the compositions in comparative examples C1, C3 and C9 have poor low temperature properties and become brittle since the peak temperature of $\tan \delta$ main dispersion of C1, C3 and C9 is as high as not lower than -10°C.

The tensional modulus at 100 C is kept 1×10^7 dyn/cm² which is a minimum serviceable strength in every example. It is preferable that the modulus not lower than 1.5×10^7 dyn/cm² be kept.

[0019]

The compositions in all examples are good in resistance to light while the compositions in comparative examples C4, C8 and C10 caused bleeding and are not excellent in resistance to light.

The compositions in all examples are good in heat resistance while the compositions in comparative examples C1, C2 and C7 have a great volatility weight loss. These have difficulty in serviceability. The reference marks ○ and × denote good and no good in resistance to light and heat resistance, respectively.

Fig. 1 shows the relation between the low-temperature resistance (glass transition point) and the heat resistance when the kinds of the plasticizer are changed for a blend in which the vinyl chloride resin has a polymerization degree of 1300 and 50 parts by weight of the thermoplastic polyurethane is loaded.

[0020]

It is found from Fig. 1 that alkyl phthalic ester having a linear chain ratio of 80 to 100 % and m and n representing the molecular weight are 7 to 11 which is used as a plasticizer is particularly excellent in balance between low temperature resistance and heat resistance and that alkyl phthalic ester having n and m which are 7 to 9 are excellent also in resistance to light.

From the foregoing, a soft vinyl chloride resin composition in which the serviceable temperature range is widened to -40 °C to 100 °C can be provided in accordance with the present invention.

Therefore, a soft vinyl chloride resin component in which

the changes in physical properties are relatively less in a wide serviceable temperature range in which the environmental temperature change is 140 °C and is excellent in heat resistance, low temperature resistance, and long-term durability performance can be obtained in the foregoing examples.

【0021】

【表1】

TABLE 1

	EXAMPLES					
	1	2	3	4	5	6
POLYMERIZATION DEG. OF PVC RESIN	1300	1300	1300	1300	1300	1300
AMOUNT OF PVC (PARTS BY WEIGHT)	100	100	100	100	100	100
ALIPHATIC TPU AMOUNT (PARTS BY WEIGHT)	25	50	75	100	100	100
AROMATIC TPU AMOUNT (PARTS BY WEIGHT)	—	—	—	—	—	—
TPU POLYOL COMPONENT	ADIPATE	ADIPATE	ADIPATE	ADIPATE	ADIPATE	ADIPATE
KIND OF PLASTICIZER	n-DOP	n-DOP	n-DOP	n-DOP	n-DOP	n-DOP
PLASTICIZER AMOUNT (PARTS BY WEIGHT)	90	90	90	120	150	60
STRAIGHT CHAIN RATIO OF ESTER GROUP IN PLASTICIZER (%)	100	100	100	100	100	100
KIND OF FILLER	TALC	TALC	TALC	TALC	TALC	TALC
FILLER AMOUNT (PARTS BY WEIGHT)	30	30	30	30	30	30
TENSILE STRENGTH (KG/CM ²)	87	104	120	110	85	170
TENSILE ELONGATION (%)	300	360	410	500	490	480
HARDNESS (HS)	70	71	72	70	66	80
TENSIONAL MODULUS C10 ⁹ dyn/cm ² at 100°C	2.2	2.6	2.9	3.4	3.3	3.7
Tan δ PEAK TEMPERATURE (°C) (MEASURE OF T _g)	-18	-20	-22	-33	-43	-17
RESISTANCE TO LIGHT (GRADE 83°C X 600HR)	○	○	○	○	○	○
RESISTANCE TO HEAT (80 X 400HR)	○	○	○	○	○	○

【表2】

TABLE 2

EXAMPLES						
	7	8	9	10	11	12
POLYMERIZATION DEG. OF PVC RESIN	1300	1300	1300	1300	700	1800
AMOUNT OF PVC (PARTS BY WEIGHT)	100	100	100	100	100	100
ALIPHATIC TPU AMOUNT (PARTS BY WEIGHT)	50	50	50	50	50	50
AROMATIC TPU AMOUNT (PARTS BY WEIGHT)	—	—	—	—	—	—
TPU POLYOL COMPONENT	ADIPATE	ADIPATE	ADIPATE	ADIPATE	ADIPATE	ADIPATE
KIND OF PLASTICIZER	n-DOP	n-DOP	n-DOP	RIBONOL PHTHALATE C ₇₋₉	n-DOP	n-DOP
PLASTICIZER AMOUNT (PARTS BY WEIGHT)	90	90	90	90	90	90
STRAIGHT CHAIN RATIO OF ESTER GROUP IN PLASTICIZER (%)	100	100	100	80	100	100
KIND OF FILLER	—	calcined clay	MICA	TALC	TALC	TALC
FILLER AMOUNT (PARTS BY WEIGHT)	—	30	30	30	30	30
TENSILE STRENGTH (KG/CM ²)	132	116	100	105	74	141
TENSILE ELONGATION (%)	430	350	340	370	280	450
HARDNESS (HS)	67	71	67	71	68	74
TENSIONAL MODULUS (10 ⁹ dyn/cm ²) at 100°C	1.5	2.3	2.0	3.2	1.5	3.2
Tm & PEAK TEMPERATURE (°C) (MEASURE OF Tg)	-21	-21	-21	-22	-22	-21
RESISTANCE TO LIGHT (FADE 83°C X 600HR)	○	○	○	○	○	○
RESISTANCE TO HEAT (80 X 400HR)	○	○	○	○	○	○

【表3】

TABLE 3

	COMPARATIVE EXAMPLES				
	C1	C2	C3	C4	C5
POLYMERIZATION DEG. OF PVC RESIN	1300	1300	1300	1300	—
AMOUNT OF PVC (PARTS BY WEIGHT)	100	100	100	100	—
ALIPHATIC TPU AMOUNT (PARTS BY WEIGHT)	50	50	—	50	100
AROMATIC TPU AMOUNT (PARTS BY WEIGHT)	—	—	—	—	—
TPU POLYOL COMPONENT	ADIPATE	ADIPATE	—	ADIPATE	ADIPATE
KIND OF PLASTICIZER	DOP	DBS	n-DOP	RIBONOL PHTHALATE (C ₉₋₁₁)	—
PLASTICIZER AMOUNT (PARTS BY WEIGHT)	90	90	90	90	—
STRAIGHT CHAIN RATIO OF ESTER GROUP IN PLASTICIZER (%)	0	100	100	80	—
KIND OF FILLER	TALC	TALC	TALC	TALC	—
FILLER AMOUNT (PARTS BY WEIGHT)	30	30	30	30	—
TENSILE STRENGTH (KG/CM ²)	100	95	54	82	400
TENSILE ELONGATION (%)	370	430	160	270	550
HARDNESS (HS)	71	66	72	72	92
TENSIONAL MODULUS (10 ⁹ dyn/cm ²) at 100°C	3.0	1.4	1.5	2.9	5.5
Tan δ PEAK TEMPERATURE (°C) (MEASURE OF T _g)	-5	-29	-7	-20	-35
RESISTANCE TO LIGHT (GRADE @ 3°C X 600HR)	○	○	○	X BLEED	○
RESISTANCE TO HEAT (80 X 400HR)	X HIGH LOSS BY VOLATILIZATION	X HIGH LOSS BY VOLATILIZATION	○	○	○

【0024】

【表4】

TABLE 4

	COMPARATIVE EXAMPLES				
	C6	C7	C8	C9	C10
POLYMERIZATION DEG. OF PVC RESIN	1300	1300	1300	1300	1300
AMOUNT OF PVC (PARTS BY WEIGHT)	100	100	100	100	100
ALIPHATIC TPU AMOUNT (PARTS BY WEIGHT)	—	50	50	50	50
AROMATIC TPU AMOUNT (PARTS BY WEIGHT)	50	—	—	—	—
TPU POLYOL COMPONENT	ETHER	ADIPATE	ADIPATE	ADIPATE	ADIPATE
KIND OF PLASTICIZER	n-DOP	DOA	KEBONOL PHTHALATE C11-14	DIDP	DNDP
PLASTICIZER AMOUNT (PARTS BY WEIGHT)	90	90	90	90	90
STRAIGHT CHAIN RATIO OF ESTER GROUP IN PLASTICIZER (%)	100	100	100	100	100
KIND OF FILLER					
FILLER AMOUNT (PARTS BY WEIGHT)	30	30	30	30	30
TENSILE STRENGTH (KG/CM ²)		125	113	101	92
TENSILE ELONGATION (%)		430	330	330	300
HARDNESS (HS)	KNEADED	71	70	74	73
TENSIONAL MODULUS (10 ⁹ dyn/cm ²) at 100°C	MEASURING IMPOSSIBLE	1.6	1.9	2.1	2.4
Tan δ PEAK TEMPERATURE (°C) (MEASURE OF T _g)		-25	-16	-6	-16
RESISTANCE TO LIGHT (LEAK 83°C X 600HR)		○	X BLEED	○	X BLEED
RESISTANCE TO HEAT (80 X 400HR)	○	X HIGH LOSS BY VOLATILIZATION	○	○	○

[Brief Description of the Drawings]

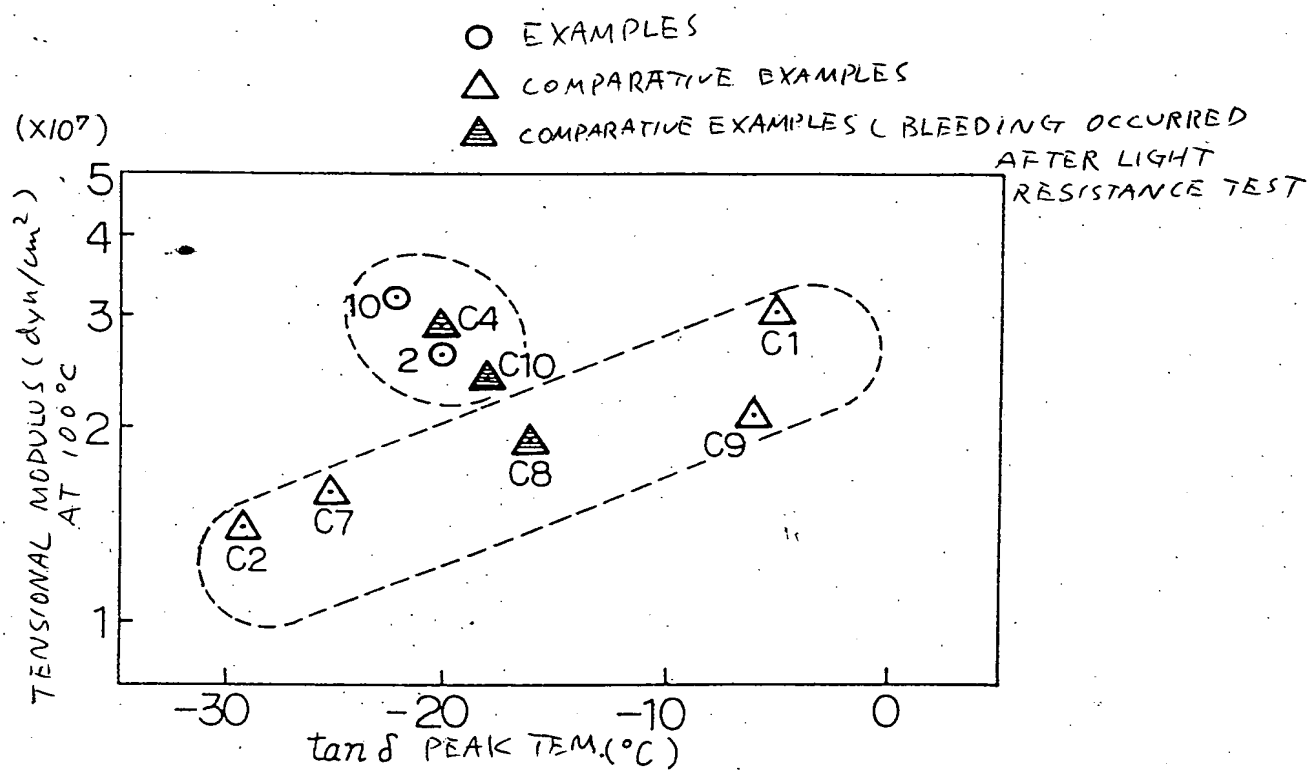
[Fig. 1] A graph showing the relation between the tan peak temperature and the tensile modulus at 100 °C in the examples.

[Description of Reference Marks]

- ... examples
- △ ... comparative examples
- ▲ ... comparative examples (bleeding took place after test of exposure to light)

【書類名】 図面

【図1】 Fig. 1

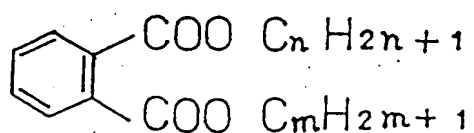


[Title of Document] Abstract

[Abstract]

[Structure] A soft vinyl chloride resin composition comprising 100 parts by weight of a vinyl chloride resin; 20 to 150 parts by weight of thermoplastic polyurethane; and 60 to 150 parts by weight of composite alkyl phthalic ester having the following chemical structure

[Chemical Structure]



wherein m and n are 7 to 9.

[Effect] Since the above mentioned soft vinyl chloride resin is blended with an aliphatic thermoplastic polyurethane at a given loading, it is provided with excellent mechanical properties such as toughness, elasticity and resistance to cold which are inherently possessed by the thermoplastic polyurethane. The resin becomes very excellent in resistances to cold and heat and is excellent in long-term durability by blending a composite APE as a plasticizer.

[Drawing to be Selected] None

出願番号
出願日

特許番号 3-147777
91(H.3)5.24

No. 900581

H2: 3-169785

【書類名】

特許願

【整理番号】

G-20260

【提出日】

平成 3年 5月24日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

C08L 27/00

【発明の名称】

軟質塩化ビニル樹脂組成物

【請求項の数】

1

【発明者】

【住所又は居所】

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番

地 豊田合成株式会社内

【氏名】

杉浦 嗣典

【発明者】

【住所又は居所】

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番

地 豊田合成株式会社内

【氏名】

小泉 順二

【特許出願人】

【識別番号】

000241463

【氏名又は名称】

豊田合成株式会社

【代表者】

伴 章二

【手数料の表示】

【納付方法】

予納

【予納台帳番号】

009276

【納付金額】

14000

【代理人】

【識別番号】

100079142

【弁理士】

【氏名又は名称】

高橋 祥泰

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1



担当	製品分類			
WG	技術分類	02		
	補正の有無	有	無	

【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【包括委任状番号】	9 0 0 5 3 4 5	

【書類名】

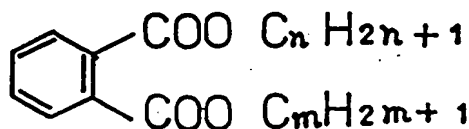
明細書

【発明の名称】 軟質塩化ビニル樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビニル樹脂100重量部と、脂肪族系の熱可塑性ポリウレタン20～150重量部と、下記の化学構造式を有する複合アルキル・フタル酸エステル（化学構造式中m, nは7～9）60～150重量部とからなることを特徴とする軟質塩化ビニル樹脂組成物。

【化1】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、実用温度範囲が広く、耐熱性、耐寒性、長期耐久性能に優れた、軟質塩化ビニル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来技術】

従来、軟化塩化ビニル樹脂は、強靱で軟燃性等に優れるため、ステアリングホイールパッド、アシストグリップ等の自動車用部材、ホース、フィルム、レザー、ガスケット、電線被覆材等に広く利用されている。

上記自動車用部材のうち、例えばステアリングホイールパッド用の軟質塩化ビニル樹脂は、耐熱性、耐移行性、低揮発性に優れた材料であることが要求される。

一方、最近安全性向上の観点から、新規仕様のステアリングホイールパッドにエネルギー吸収機構、エアバッグ機構が採用され、低温領域においてもステアリングホイールパッドが脆化することなく可撓性に富むことが要求される。即ち

、上記部材に、軟質塩化ビニル樹脂が従来より有している特性のほかに、低温領域、例えば -40°C 付近においても柔軟性を有することが要求される。

【0003】

塩化ビニル樹脂の低温性を改良する手法として可塑剤の混合があり、可塑剤の種類、混合量によりガラス転移点(T_g)を自由にコントロールできることが知られている。しかしながら、 -40°C においても低温柔軟性を付与するためには多量の可塑剤を混合する必要がある、表面べたつき性、耐熱性、可塑剤のブリード・揮発性等に問題がある。

これらの問題を解決する手法として可塑性の一部または全量を耐寒性に優れた熱可塑性エラストマー代替することが知られており、その中でも特に塩化ビニル樹脂との相溶性から熱可塑性ポリウレタン樹脂を混合する提案が多くなされている(特開昭55-116747, 52-108454, 53-18656, 60-92345)。

【0004】

しかしながら、これらの手法においても、耐寒性の改良効果、または耐寒性と耐熱性、耐揮発性、耐ブリード性とのバランスは未だ不十分であり、実用温度範囲が広く耐熱性、耐寒性共に優れた材料は未だ見い出されていない。

これらの点に鑑みて本出願人は、塩化ビニル樹脂に対し熱可塑性ポリウレタン及びセバシン酸系可塑剤を特定割合混合した軟質塩化ビニル樹脂を、先に提案している(特願平1-279455号)。

【0005】

【解決しようとする課題】

ところで、上記軟質塩化ビニル樹脂には次の問題点がある。

即ち、上記出願の軟質塩化ビニル樹脂はガラス転移温度(T_g)の尺度となる $\tan\delta$ 主分散のピーク温度が -15°C 以下で -40°C においても材料の脆化は認められず、かつ高温時の引張弾性率が高い。そのため、従来の軟質塩化ビニル樹脂に比べ特に -40°C の低温域から 100°C の高温域において柔軟性、弾性率等の諸物性に優れる。

しかしながら、本樹脂は熱老化時の揮発減量が大きいとため、耐久耐熱性の要求

が厳しい上記新規仕様のステアリングホイールパッド等の機能部品には適用できない。

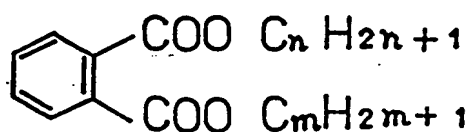
本発明は、かかる上記問題点に鑑みてなされたもので、 -40°C から 100°C の実用温度範囲において、柔軟で、かつ耐熱性、耐熱老化性、耐光性等の長期耐久性能にも優れた、軟質塩化ビニル樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0006】

【課題の解決手段】

本発明は、塩化ビニル樹脂100重量部と、脂肪族系の熱可塑性ポリウレタン20～150重量部と、下記の化学構造式を有する複合アルキル・フタル酸エステル（化学構造式中 m 、 n は7～9）60～150重量部とからなることを特徴とする軟質塩化ビニル樹脂組成物にある。

【化1】



【0007】

本発明において、上記塩化ビニル樹脂は、平均重合度が、例えば700～2500であるものを使用する。平均重合度が700未満の場合には、混練性、分散性が悪く、成形時にフローマーク等を生ずる。一方、平均重合度が2500を越えると成形性が悪くなり、成形品の成形後収縮が大きくなる。また、上記塩化ビニル樹脂としては、架橋レジン、低重合度レジンの併用も可能である。また、上記塩化ビニル樹脂は、平均重合度が1000以上のものが好ましい。この場合には、混練性、分散性等がより良好となる。

【0008】

また、上記熱可塑性ポリウレタンとしては、例えばエステル型のポリオールと、脂肪族のイソシアネートとによってつくられたものを用いる。具体的な原料としては、アジピン酸、1,4-ブタンジオールと、ヘキサメチレンジイソシアネー

トとの組み合わせのものがある。

該熱可塑性ポリウレタンは、上記塩化ビニル樹脂100重量部に対し、20～150重量部を配合する。20重量部未満の場合には、 $\tan \delta$ 主分散のピーク温度が十分にシフトしない。一方、150重量部を越える場合には、硬度調整のため可塑剤の量が増え、その結果、塩化ビニル樹脂と熱可塑性ポリウレタンの粘度差が大きくなる。そのため、熱可塑性ポリウレタンの分散性が悪くなる。

【0009】

また、上記複合アルキル・フタル酸エステル（以下複合APEで表す）は可塑剤であり、上記化学構造式を有し、 m 、 n が7～9のものを用いる。上記 m 、 n が7のものは、ジヘキチルフタレート、 m 、 n が8のものはジオクチルフタレートである。また m 、 n が10以上のものは、多量添加時において耐光ブリードを起こし好ましくない。上記複合APEは、エステルの部分の直鎖率（ノルマルタイプ）が80%以上であることが好ましい。

該可塑剤は、上記塩化ビニル樹脂100重量部に対し、60～150重量部を配合する。60重量部未満の場合には、成形品の硬度が高くなり、柔軟性に乏しくなる。一方、150重量部を越える場合には、成形品の硬度が低くなり、ブリードするため、実用性に乏しくなる。

【0010】

なお、上記組成物には、フィラーを添加することができる。かかるフィラーとしては、例えばタルク、マイカ（雲母）焼成クレー、カオリンクレー等の板状物のものが好ましい。これにより、耐熱性、更に高温における成形品の変形を防止できる。

該フィラーは、上記塩化ビニル樹脂100重量部に対し、例えば10～100重量部を配合する。10重量部未満の場合は、成形品の弾性率等の機械的強度が低下し、成形後収縮が大きくなる。一方、100重量部を越えると、成形品の引張強度、伸び等の物性が低下し、成形性も悪くなる。

【0011】

【作用及び効果】

本発明にかかる軟質塩化ビニル樹脂組成物においては、特定の軟質塩化ビニル

樹脂に特定量の熱可塑性ポリウレタンを混合することにより、熱可塑性ポリウレタンが均一に分散され、軟質塩化ビニル樹脂独自の機械的強度に熱可塑性ポリウレタンの有する強靱で弾性等の機械的強度、耐寒性に優れた性質が有効に付加される。

その結果、本組成物の $\tan \delta$ ピーク温度は、 -10°C 以下まで下がり -40°C でも材料の軟質性は保たれ、かつ高温 (100°C) においても弾性率を一定の値以上に維持することができ、従来の軟質塩化ビニル樹脂では得られない特性が見い出される。また、本発明では脂肪族系の熱可塑性ポリウレタンを使用しているため、熱、光の照射により変色しない。

【0012】

更に、本発明においては上記熱可塑性ポリウレタンと、特定の可塑剤を併用することにより耐寒性（ガラス転移温度）と耐熱性（高温時の弾性率）のバランスにおいて相乗効果を得ることができる。

即ち、耐寒性と耐熱性は一般的に相反する特性であり、耐寒性の向上に伴い耐熱性が低下するという負の相関関係にある。この関係は、上記のごとく軟質塩化ビニル樹脂に熱可塑性ポリウレタンを混合することによりかなり改善することができる。しかし、特に可塑剤として直鎖率が $80 \sim 100\%$ の複合アルキル・フタル酸エステルを適用した場合、このバランス特性が極めて優れ、従来技術では予期しえない耐寒性、耐熱性を有する組成物が得られる。

【0013】

また、更に上記可塑剤の分子量を示す m 、 n が $7 \sim 9$ の場合、耐寒性及び耐熱性とのバランス特性に加えて、耐熱老化性、耐光性等の長期耐久性能にも極めて優れた組成物を得ることができる。

本組成物において耐寒性／耐熱性の関係に相乗効果が得られる理由として塩化ビニル樹脂、可塑剤、熱可塑性ポリウレタン樹脂の相互の相溶性が関係していると考えられる。

即ち、可塑剤は主に塩化ビニル樹脂側に吸収され、塩化ビニル樹脂／可塑剤の均一混合物に熱可塑性ポリウレタンが混合していると予想される。しかし、明確な理由は明らかではないが、上記可塑剤を用いた場合、特に塩化ビニル樹脂／可

塑剤の均一混合物と熱可塑性ポリウレタンの相溶性が最適となり、熱可塑性ポリウレタンが極めて均一に混和され、または微細分散しているためと推定される。

以上のごとく、本発明によれば、耐寒性、耐熱性、長期耐久性に優れた軟質塩化ビニル樹脂組成物を提供することができる。

以上のごとく、本発明によれば、環境温度差が大きい所（例えば -40°C ～ 100°C ）でも使用できる、耐熱性、耐寒性に優れた、軟質塩化ビニル樹脂組成物を提供することができる。

【0014】

【実施例】

以下、本発明にかかる実施例、及び比較例につき説明する。

各例における成分の配合割合（重量部）、並びに、各種組成物の常温における硬度、引張強度、引張伸び、 $\tan\delta$ ピーク温度（ガラス転移点 T_g の尺度）、 100°C における引張り弾性率（ 1cm^2 当たりのダイン値）、耐光性、耐熱性の測定結果は、表1～表4に示す。

【0015】

また、引張弾性率等の測定値は、テストピース（ $2\times 5\times 50\text{mm}$ ）を作成して、数回測定した値の平均値である。また、耐光性は、フェード試験の条件として 83°C で400時間照射した結果である。また、耐熱性は、 80°C で、500時間処理した後の外観検査による結果である。

表1～表4中、PVCは塩化ビニル樹脂、TPUは熱可塑性ポリウレタンである。

まず、実施例11、12を除くすべての実施例は、PVCの平均重合度が1300に相当するものを使用し、またPVCの量を全て100重量部配合した。一方、比較例においても、上記PVCは実施例と同様にした。

【0016】

また、熱可塑性ポリウレタンの配合量に関しては、実施例1～6以外は脂肪族系のものを、50重量部配合した。一方、比較例においては、C3及びC5以外は50重量部配合した。C3は、上記熱可塑性ポリウレタンを配合していない。

また、C 1, C 2, C 4, C 7, C 8, C 9, C 10については脂肪族系TPUを使用した。また、C 6については芳香族系TPUで、ポリオール成分がエーテルのものを使用した。C 5については脂肪族系ポリウレタン単体を用いた。

また、可塑剤に関しては、n-DOP（ノルマル・ジオクチル・フタレート、前記化学構造式のm, n = 8, 花王株式会社製）、又は商品名リネボールフタレート（上記m, n = 7 ~ 9, PL 100三菱瓦斯化学株式会社製）を用いた。また、比較例のC 4ではリネボールフタレート（m, n = 9 ~ 11, PL 200）（同会社製）を使用し、C 1ではDOP（東邦理化学株式会社製）を使用した。また、比較例C 2では、DBS（三建化工株式会社製）を使用した。C - 7は、DOA（東邦理化学株式会社製）を使用した。C 8は、リネボールフタレート（上記m, n = 10 ~ 14, RH 100, 同社製）を用いた。C 9は、DIDP（同社製）を使用した。また、C 10ではDNDP（花王株式会社製）を用いた。また、C 5は、可塑剤を使用していない。

【0017】

なお、上記配合の熱可塑性ポリウレタンは、重合後のペレットを熱入れ処理した後再度ペレット化したものを使用した。上記熱入れ処理とは、180 ~ 200℃で押出機等による加熱処理をいう。これにより、上記熱可塑性ポリウレタンは透明状態となり、軟質塩化ビニル樹脂との混練加工性が向上する。

次に上記の測定結果について説明する。

硬度に関しては、表1及び表2より知られるごとく、実施例6以外はいずれも66 ~ 74 (Hs)と一定しており、好適な硬度を示した。なお、実施例6は硬度が80 (Hs)と若干高い値を示した。

【0018】

一方、比較例C 5は表3より知られるごとく、92 (Hs)であり、ソフト感が失われていることが判る。

次に、ガラス転移点 T_g の尺度となる $\tan \delta$ 主分散のピーク温度に関しては、実施例1 ~ 12は、-17℃ ~ -43℃と低く、かなりの低温域まで広がっている。これに対し、比較例C 1, C 3, C 9の $\tan \delta$ 主分散のピーク温度は-10℃以上と高いため、低温特性が悪く、材料が脆化状態となることが知られる

そして、 100°C における引張弾性率に関しては、実施例はいずれも実用強度の最低値である $1 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$ を保っているが、好ましくは $1.5 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$ 以上の弾性率を保つことが良い。

【0019】

また、耐光性については、実施例の全てが良好であり、比較例C4, C8, C10はブリードが発生し、耐光性に優れなかった。

また、耐熱性については、実施例の全てが良好である。これに対し、比較例C1, C2, C7は可塑剤の揮発減量が大きく実用性に問題がある。

なお、表中○印は、耐光性、耐熱性良好を示し、また×印は耐光性、耐熱性の不良を示す。

塩化ビニル樹脂の重合度が1300、熱可塑性ポリウレタンの配合量が50重量部の配合系で可塑剤の種類を変えた場合の耐寒性（ガラス転移点）と耐熱性（ 100°C での引張弾性率）の関係を図1に示す。

【0020】

図1より知られるごとく、可塑剤として直鎖率80～100%、分子量を示すm, nが7～11のアルキル・フタル酸エステルの場合、耐寒性と耐熱性のバランスが特に良好であり、かつn, mが7～9の場合、耐光性も優れていることが判る。

以上により、本発明によれば、実用温度範囲を、 -40°C 以下～ 100°C まで広くした、軟質塩化ビニル樹脂組成物を得ることができる。

したがって、本例によれば、環境温度差が 140°C という広い実用温度範囲において、諸物性の変化が比較的少なく、かつ、耐熱性、耐寒性、長期耐久性能に優れた、軟質塩化ビニル樹脂組成物を得ることができる。

【表1】

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
PVCレジン重合度	1300	1300	1300	1300	1300	1300
PVCの量 (重量部)	100	100	100	100	100	100
脂肪族系TPUの量 (重量部)	25	50	75	100	100	100
芳香族系TPUの量 (重量部)	—	—	—	—	—	—
TPUポリオール成分	アジベート	アジベート	アジベート	アジベート	アジベート	アジベート
可塑性の種類	n-DOP	n-DOP	n-DOP	n-DOP	n-DOP	n-DOP
可塑性の量 (重量部)	90	90	90	120	150	60
可塑性エステル基の直鎖率 (%)	100	100	100	100	100	100
フィラーの種類	タルク	タルク	タルク	タルク	タルク	タルク
フィラーの量 (重量部)	30	30	30	30	30	30
引張強度 (kg/cd)	87	104	120	110	85	170
引張伸び (%)	300	360	410	500	490	480
硬度 (Hs)	70	71	72	70	66	80
10.0℃での引張弾性率 ($\times 10^4 \text{ dyn/cd}$)	2.2	2.6	2.9	3.4	3.3	3.7
$\tan \delta$ ピーク温度 (℃) (T _g の尺度)	-18	-20	-22	-33	-43	-17
耐光性 (フェーF83℃×400hr.)	○	○	○	○	○	○
耐熱性 (80×400hr.)	○	○	○	○	○	○

表1

【0022】

【表2】

表2

	実 施 例					
	7	8	9	10	11	12
PVCレジンの重合度	1300	1300	1300	1300	700	1800
PVCの量 (重量部)	100	100	100	100	100	100
脂肪族系TPUの量 (重量部)	50	50	50	50	50	50
芳香族系TPUの量 (重量部)	—	—	—	—	—	—
TPUポリオール成分	アジベート	アジベート	アジベート	アジベート	アジベート	アジベート
可塑剤の種類	n-DOP	n-DOP	n-DOP	リネポール フタレート C ₇₋₉	n-DOP	n-DOP
可塑剤の量 (重量部)	90	90	90	90	90	90
可塑剤エステル基の直鎖率 (%)	100	100	100	80	100	100
フィラーの種類	—	焼成クレー	マイカ	タルク	タルク	タルク
フィラーの量 (重量部)	—	30	30	30	30	30
引張強度 (kg/cd)	132	116	100	105	74	141
引張伸び (%)	430	350	340	370	280	450
硬度 (Hs)	67	71	67	71	68	74
100℃での引張弾性率 ($\times 10^4$ dyn/cd)	1.5	2.3	2.0	3.2	1.5	3.2
tan δ ピーク温度 (℃) (T _g の尺度)	-21	-21	-21	-22	-22	-21
耐光性 (フェード83℃×400hr.)	○	○	○	○	○	○
耐熱性 (80×400hr.)	○	○	○	○	○	○

【0023】

【表3】

表3

	比較例				
	C1	C2	C3	C4	C5
PVCレジンの重合度	1300	1300	1300	1300	—
PVCの量 (重量部)	100	100	100	100	—
脂肪族系TPUの量 (重量部)	50	50	—	50	100
芳香族系TPUの量 (重量部)	—	—	—	—	—
TPUポリオール成分	アジベート	アジベート	—	アジベート	アジベート
可塑剤の種類	DOP	DBS	n-DOP	リネボール フタレート (C ₉₋₁₁)	—
可塑剤の量 (重量部)	90	90	90	90	—
可塑剤エステル基の直鎖率 (%)	0	100	100	80	—
フィラーの種類	タルク	タルク	タルク	タルク	—
フィラーの量 (重量部)	30	30	30	30	—
引張強度 (kg/cd)	100	95	54	82	400
引張伸び (%)	370	430	160	270	550
硬度 (Hs)	71	66	72	72	92
100℃での引張弾性率 ($\times 10^{-4}$ dyn/cd)	3.0	1.4	1.5	2.9	5.5
$\tan \delta$ ピーク温度 (℃) (T _g の尺度)	—5	—29	—7	—20	—35
耐光性 (フェード83℃×400hr.)	○	○	○	×ブリード	○
耐熱性 (80×400hr.)	×揮発減量大	×揮発減量大	○	○	○

【表4】

表4

	比 較 例				
	C6	C7	C8	C9	C10
PVCレジン重合度	1300	1300	1300	1300	1300
PVCの量 (重量部)	100	100	100	100	100
脂肪族系TPUの量 (重量部)	—	50	50	50	50
芳香族系TPUの量 (重量部)	50	—	—	—	—
TPUポリオール成分	エーテル	アジペート	アジペート	アジペート	アジペート
可塑剤の種類	n-DOP	DOA	リネボール フタレート C ₁₁₋₁₄	DIDP	DNDP
可塑剤の量 (重量部)	90	90	90	90	90
可塑剤エステル基の直鎖率 (%)	100	100	100	100	100
フィラーの種類	タルク	タルク	タルク	タルク	タルク
フィラーの量 (重量部)	30	30	30	30	30
引張強度 (kg/cd)		125	113	101	92
引張伸び (%)		430	330	330	300
硬度 (Hs)	混練	71	70	74	73
100℃での引張弾性率 ($\times 10^4$ dyn/cd)	測定不可	1.6	1.9	2.1	2.4
tanδピーク温度 (℃) (T _g の尺度)		-25	-16	-6	-16
耐光性 (フェーF83℃×400hr.)		○	×ブリード	○	×ブリード
耐熱性 (80×400hr.)	○	×揮発減量大	○	○	○

【図面の簡単な説明】

【図1】.

実施例における $\tan \delta$ ピーク温度と 100°C における引張弾性率の関係を示すグラフ。

【符号の説明】

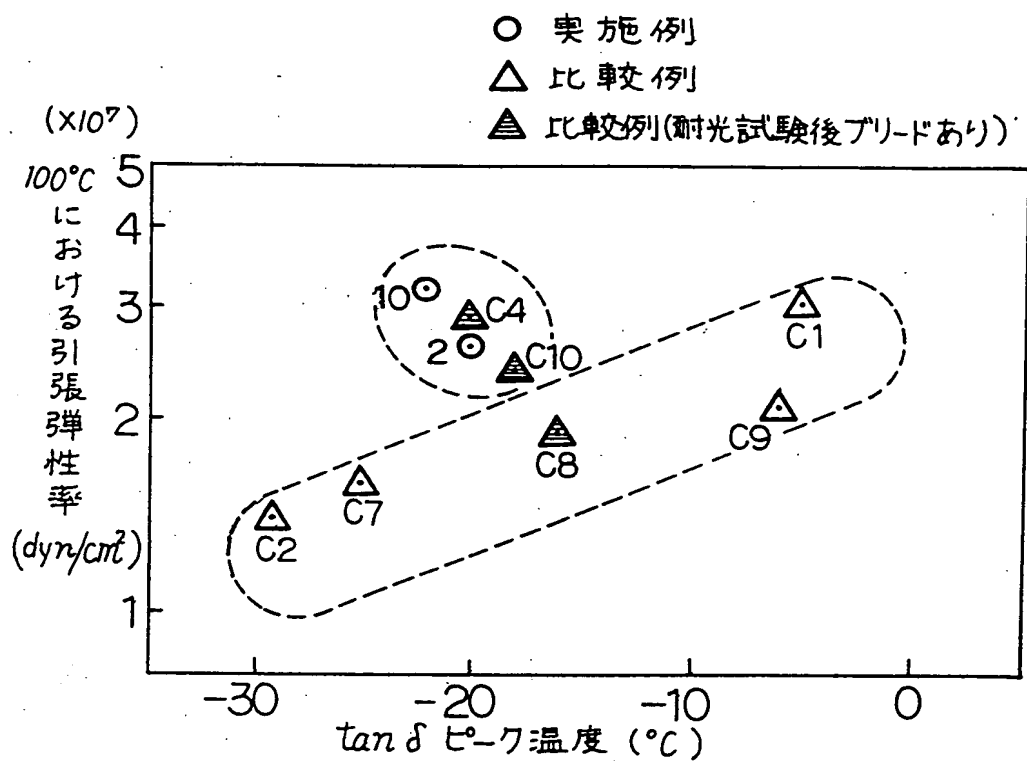
○. . . 実施例,

△. . . 比較例,

▲. . . 比較例（耐光試験後ブリードあり）,

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【構成】 この軟質塩化ビニル樹脂は、塩化ビニル樹脂 100 重量部と、脂肪族系の熱可塑性ポリウレタン 20～150 重量部と、ノルマル・ジオクチル・フタレート（n-DOP）等の複合アルキルフタール酸エステル（複合APE）60～150 重量部とからなる。

【効果】 上記軟質塩化ビニル樹脂には、脂肪族系の熱可塑性ポリウレタンを特定量配合しているため、かかる熱可塑性ポリウレタンの有する強靱で弾性等の機械強度、耐寒性に優れた性質が付加される。また、可塑剤として複合APEを配合することにより、耐寒性と耐熱性が極めて良好となり、かつ長期耐久性能にも優れる。

【選択図】 なし



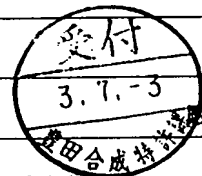
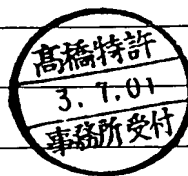
郵便はがき

450

愛知県

住所 名古屋市中村区名駅3丁目26番19号 名駅永田ビル 高橋特許事務所

氏名 高橋 祥泰



100079142

出願番号通知

平成 3年 6月28日

特許庁長官

出願日 平成 3年 5月24日

受付日 平成 3年 5月27日

整理番号	受付番号	出願番号
① G-20260	49142600791	特願平 3-149799
② G-20270	49142600792	特願平 3-149800
③ 貴社NO. 900581 「軟化塩化〜組成物」		
④ 900580 「スチレン・ブタジエン共重合体」		

貴殿から提出された上記願書に出願番号が付与されたので通知します。

出願人

豊田合成株式会社

郵便番号 100 東京都千代田区霞が関3丁目4番3号

特許庁